

SECONDARY CELL

BEST AVAILABLE COPY

Publication number: JP2001273892

Publication date: 2001-10-05

Inventor: FUJIMOTO MASAHIKA; KUSUMOTO YASUYUKI;
MIYAKE MASAHIKA; IKEDA HIROAKI; FUJITANI SHIN

Applicant: SANYO ELECTRIC CO

Classification:





- international: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38; H01M10/36;
H01M4/02; H01M4/38; (IPC1-7): H01M4/38; H01M4/02;
H01M10/40

- european: H01M4/02B; H01M4/38

Application number: JP20000089272 20000328

Priority number(s): JP20000089272 20000328

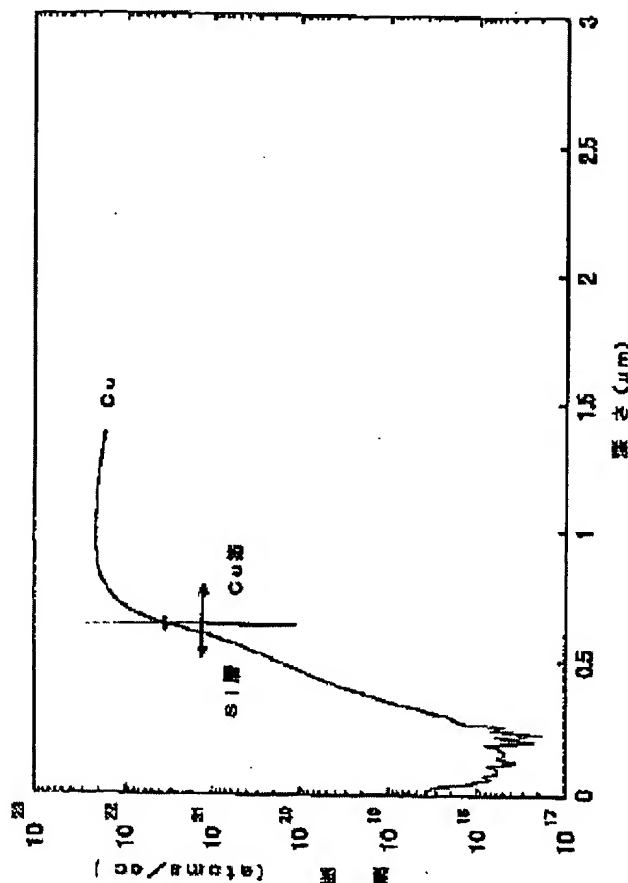
Also published as:

 EP1271674 (A1)
 WO0173872 (A1)
 US2004058245 (A1)
 CN1241278C (C)

Report a data error here

Abstract of JP2001273892

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain pulverization of active material particles and also improve cycle performance of a secondary cell which employs electrodes including the active material particles alloying with Li. SOLUTION: This active material particle of the electrode has a diffusively distributed metallic element which does not alloy with Li.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

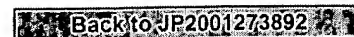
THIS PAGE LEFT BLANK

Family list

8 family members for:

JP2001273892

Derived from 7 applications.

A rectangular button with a textured background. It contains the text "Back to JP2001273892" in a bold, sans-serif font. There are small decorative icons on either side of the text.

- 1 Rechargeable battery**
Publication info: **AU4114901 A** - 2001-10-08
- 2 Rechargeable battery**
Publication info: **CN1241278C C** - 2006-02-08
CN1419716 A - 2003-05-21
- 3 RECHARGEABLE BATTERY**
Publication info: **EP1271674 A1** - 2003-01-02
- 4 Method for preparing rechargeable battery electrode containing particles of an active material**
Publication info: **HK1053390 A1** - 2006-09-29
- 5 SECONDARY CELL**
Publication info: **JP2001273892 A** - 2001-10-05
- 6 Rechargeable battery**
Publication info: **US2004058245 A1** - 2004-03-25
- 7 RECHARGEABLE BATTERY**
Publication info: **WO0173872 A1** - 2001-10-04

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-273892

(P2001-273892A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38
	4/02		4/02
	10/40		10/40
			Z
			Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-89272(P2000-89272)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 樟本 靖幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

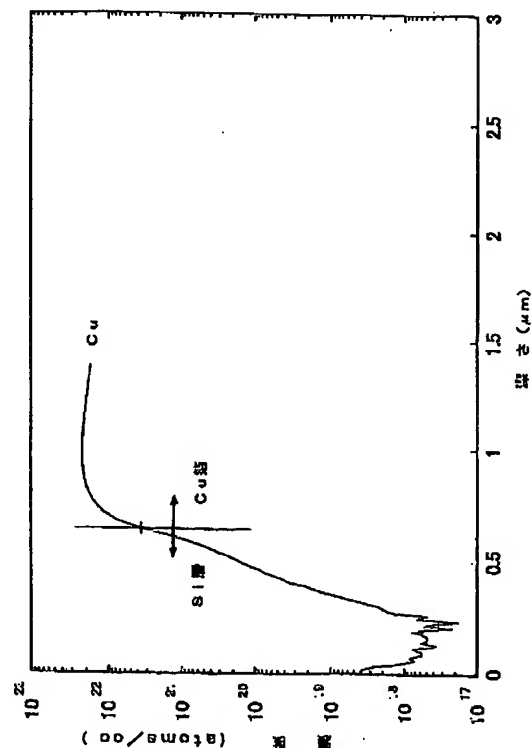
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 Liと合金化する活物質粒子を含む電極を用いた二次電池において、活物質粒子の微粉化を抑制し、サイクル性能を向上させる。

【解決手段】 活物質粒子中にLiと合金化しない金属元素が拡散分布していることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと合金化する活物質粒子を含む電極を用いた二次電池であって、

前記活物質粒子中にLiと合金化しない金属元素が拡散分布していることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記金属元素の濃度が、前記活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて増加していることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】 前記金属元素の濃度が、前記活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて減少していることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】 前記活物質粒子が実質的にSiからなり、前記金属元素がCuであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】 前記活物質粒子が負極活物質として用いられていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池に関するものであり、詳細には活物質としてLiと合金化する活物質粒子を用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属を負極として用いたリチウム二次電池は、そのエネルギー密度が大きいことから、次世代の二次電池として注目されている。しかしながら、リチウム金属を負極に用いるため、充放電に伴ってリチウム金属の溶解析出が生じ、デンドライトの生成や電極の変形が生じる。このため、サイクル性能が劣悪であり、実用化に耐え得るものではできていない。このような問題を解決し得るものとして、Liと合金化する金属を用いたLi合金負極や、黒鉛などの炭素材料を用いた炭素負極が提案されており、炭素負極を用いたものは一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭素負極はその理論容量が 372mAh/g と低いため、金属リチウムを負極に用いた場合に比べて、大幅にエネルギー密度が低下するという欠点がある。また、Li合金負極を用いた場合には、充放電に伴い体積の膨張と収縮が繰り返されるため、充放電サイクルが進むにつれて活物質粒子が微粉化し、サイクル性能が悪くなるという欠点があった。

【0004】本発明の目的は、Liと合金化する活物質粒子を含む電極を用いた二次電池において、活物質粒子の微粉化を抑制することができ、サイクル性能を飛躍的に向上させることができる二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池は、Li

iと合金化する活物質粒子を含む電極を用いた二次電池であり、活物質粒子中にLiと合金化しない金属元素が拡散分布していることを特徴としている。

【0006】本発明に従う第1の局面においては、Liと合金化しない金属元素の濃度が、活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて増加していることを特徴としている。

【0007】本発明に従う第2の局面においては、Liと合金化しない金属元素の濃度が、活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて減少していることを特徴としている。

【0008】本発明において、Liと合金化する活物質粒子は、Liと合金化する材料から形成されたものであれば特に限定されるものではないが、大きな電極容量を得るという観点からは、Si、Ge、Sn、Al、及びInから選ばれる少なくとも1種以上であることが望ましい。特に、Siは理論容量が大きいので好ましく用いられる。

【0009】本発明において、活物質粒子中に拡散分布するLiと合金化しない金属元素は、Liと合金化しない金属元素であれば特に限定されるものではないが、導電性に優れた材料であることが好ましく、このような観点からは、特にCuが好ましく用いられる。

【0010】従って、本発明に従う好ましい実施形態においては、活物質粒子が実質的にSiからなり、金属元素がCuであることを特徴としている。本発明における活物質粒子は、負極活物質及び正極活物質のいずれとしても用いることができるものであるが、Liと合金化する活物質のリチウム金属に対する標準電位は一般に低いので、負極活物質として用いられる場合が多いと考えられる。

【0011】（作用効果）一般に電極活物質は粉末状の活物質を結着剤で結着して作製される。従って、電極反応の場となるのは活物質としての粉末自体である。粉末状の活物質にLiが吸蔵される場合、先ず粉末表面からLiが入っていく。一般に、Liが活物質に入り合金化されると、その体積が膨張するため、粉末の表面は膨張するが、内部はLiが入っていないため膨張しない。従って、表面と内部での膨張率が大きく異なり、粉末が割れて微粉化する。この表面と内部の膨張率の差を調整することにより、微粉化を抑制することができる。本発明においては、Liと合金化しない金属元素を、活物質粒子中に拡散分布することにより、このような表面と内部の膨張率の差を小さくして、微粉化を抑制している。

【0012】本発明の第1の局面では、Liと合金化しない金属元素が、活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて増加する濃度分布を有している。このような場合、表面ではLiと合金化しない金属元素の濃度が高く、活物質の濃度が低くなっているため、Liを吸蔵しても表面の膨張率が小さく、Liが吸蔵されていない内

部との膨張率の差がそれ程大きいものとはならない。従って、内部応力が小さくなり、活物質粒子の割れを抑制することができる。

【0013】本発明の第2の局面では、上記金属元素が、活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて減少する濃度分布を有している。このような場合、粒子表面の活物質濃度は高いので、表面の膨張は大きく、内部の膨張は小さくなり、内部応力が大きくなる。しかしながら、粒子内部では活物質濃度が低いため、粒子表面で発生した割れは、粒子内部までは到達せず、粒子表面のみが割れた状態となる。この結果、粒子全体としては微粉化せず、微粉化が抑制された状態となる。

【0014】本発明の第1の局面に従い、Liと合金化しない金属元素の濃度が活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて増加している活物質粒子を作製する方法としては、種々の方法が考えられるが、例えば以下の方法が挙げられる。

【0015】①Liと合金化する活物質粒子の表面上に無電解鍍金により、Liと合金化しない金属元素の層を設けた後、適当な温度で熱処理し、金属元素を活物質粒子の表面から内部に拡散させる方法。

【0016】Liと合金化する活物質粒子としてSi粉末を用い、金属元素としてCuを用いる場合、Si粉末の表面上に、無電解鍍金によりCu層を形成した後、熱処理してSi粉末中にCuを拡散させ、Si粉末内部から表面に向かうにつれてCuの濃度が連続的に増加するような濃度分布を付与することができる。

【0017】②Liと合金化する活物質粒子の表面上に、Liと合金化しない金属元素の層をメカノフュージョン法により形成した後、適当な温度で熱処理し、金属元素を活物質粒子の表面から内部に拡散させる方法。

【0018】Liと合金化する活物質粒子としてSi粒子を用い、金属元素としてCuを用いる場合、Si粉末とCu微粒子とを機械的に混合しメカノフュージョン法によりSi粉末の表面にCu層を形成し、その後適当な温度で熱処理してSi粉末中にCuを拡散させ、Si粉末内部から表面に向かうにつれてCuの濃度が連続的に増加する濃度分布を付与することができる。

【0019】本発明の第2の局面に従い、Liと合金化しない金属元素の濃度が、Liと合金化する活物質粒子の内部から表面に向かうにつれて減少している活物質粒子を製造する方法としては、種々の方法が考えられるが、例えば以下の方法が挙げられる。

【0020】③Liと合金化しない金属粒子の表面上に、無電解鍍金によりLiと合金化する活物質の層を設

けた後、適当な温度で熱処理する方法。例えば、Liと合金化する活物質としてGeを用い、Liと合金化しない金属元素としてCuを用いる場合、このような方法で作製できる。

【0021】④Liと合金化しない金属粒子の表面上に、メカノフュージョン法によりLiと合金化する活物質の層を形成した後、適当な温度で熱処理する方法。Liと合金化する活物質としてSiを用い、Liと合金化しない金属元素としてCuを用いる場合、Cu粉末とSi微粒子とを機械的に混合しメカノフュージョン法により、Cu粉末上にSi層を形成した後、適当な温度で熱処理して、SiをCu粉末中に拡散させ、粒子内部から表面に向かうにつれてCuが減少している濃度分布を付与することができる。

【0022】⑤Liと合金化しない金属粒子の表面上に、活物質の酸化物の層をメカノフュージョン法等により形成した後、水素気流などの還元雰囲気中で該酸化物を適当な温度で還元すると同時に、この還元された活物質を金属粒子中に拡散させる方法。

【0023】Liと合金化する活物質としてSiを用い、Liと合金化しない金属元素としてCuを用いる場合、Cu粉末の上にSiO層またはSiO₂層をメカノフュージョン法またはその他の方法により形成し、水素気流等の還元性雰囲気中でこの酸化物を適当な温度で還元させると同時に、還元により形成されたSiをCu粒子中に拡散させ、粒子の内部から表面に向かうにつれてCuの濃度が減少している濃度分布を付与することができる。

【0024】上記①～⑤の場合において、金属元素を拡散させるための熱処理の温度は、絶対温度基準で、拡散する金属の融点の約1/10～4/5程度室温から上昇させた温度の範囲内であることが好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0026】〔本発明電池の作製〕

(負極活物質の作製) 平均粒径1μmのSi粉末100gを、表1に示す組成の35℃の水溶液500ccに3分間浸漬した後、水洗し、10体積%のHCl水溶液に5分間浸漬することにより、Si粉末の表面に無電解鍍金の触媒となるPd核を形成した。

【0027】

【表1】

物質名	化学式	濃度
塩化パラジウム	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0.2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
塩化第一錫	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$15 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
濃塩酸	HCl	$200 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0028】次に、このSi粉末を、表面がCu色になるまで、表2に示す組成のpH12.5に調整した無電解鍍金浴に浸漬した。このようにして表面にCu層を形成したSi粉末を、500℃真空中で熱処理して、Si

粉末中にCuを拡散させた。

【0029】

【表2】

物質名	濃度
硫酸銅	$7.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ロッシェル塩	$85 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ホルムアルデヒド(37%)	$22 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$
安定剤(メタノール)	7.5%

【0030】上記の熱処理により、Si粉末中にCuが拡散していることを確認するため、Si粉末の代わりに、Cu箔の上に膜厚2μmのSi膜をCVD法により形成し、これを熱処理してSi薄膜中にCuが拡散していることをSIMS分析により確認した。図1は、この結果を示す図である。図1に示すように、Si薄膜中にCuが存在しており、Si薄膜中にCuが拡散していることがわかる。また、Si薄膜中のCuは、Si薄膜の内部から表面に向かうにつれて増加していることがわかる。従って、上記のSi粉末の場合においても、Si粉末中にCuが拡散しており、内部から表面に向かうにつれてCuの濃度が増加する濃度分布を有していることがわかる。

【0031】(作用極の作製)上記で作製した負極活物質100gを、結着剤であるフッ素樹脂(PVdF)が5%となるように溶解されたN-メチルピロリドン溶液に混合し、30分らいかい機でらいかいしてスラリーを作製した。このスラリーをドクターブレード法によって厚み18μmの電解銅箔上に塗布し、乾燥して、2×2cmの大きさに切り出し、作用極とした。

【0032】(対極の作製)厚み0.9mmのLi金属を3×3cmの大きさに切り出し、対極とした。

(試験セルの作製)上記で作製した作用極と対極を、ポリプロピレン製セパレータを介して重ねた後、ガラス板を挟んで、電解液中に浸漬し、試験セルを作製した。これらの電極群と接しないようにLi金属を電解液に浸漬し、参照極とした。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

【0033】〔比較電池の作製〕平均粒径1μmのSi粉末100gをそのまま負極活物質として用いる以外は、上記試験セルと同様にして比較試験セルを作製し、比較電池Aとした。また、平均粒径1μmのケイ化銅粉末100gをそのまま負極活物質として用いる以外は、上記試験セルと同様にして比較試験セルを作製し、比較電池Bとした。

【0034】〔充放電サイクル試験〕充電はLi基準で0Vまでとし、放電はLi基準で2Vまでとし、充放電電流は0.5mAとして、上記各試験セルの充放電サイクル試験を行った。表3に、各試験セルの放電容量と充放電効率を示す。

【0035】

【表3】

サイクル数	本発明電池		比較電池A		比較電池B	
	放電容量 mAh/g	充放電効率 %	放電容量 mAh/g	充放電効率 %	放電容量 mAh/g	充放電効率 %
1	2000	91	640	21	610	48
2	1990	99	320	50	450	74
5	1950	98	150	82	350	87
10	1930	97	130	82	295	87

【0036】表3に示すように、本発明電池は、比較電池A及びBに比べ、サイクル数を重ねても、高い放電容

量を示しており、また良好な充放電効率を示している。10サイクル後の試験セルを分解したところ、本発明電

池においては、試験セルの負極活物質は若干、集電体であるCu箔から剥離している部分があったものの、負極活物質自体は形状を保っていた。これに対し、比較電池A及びBにおいては、負極活物質がほとんど集電体から剥離し、負極活物質自体も形状を保っておらず、微粉化が進行し、大部分は電解液中に分散し脱落しているのが確認された。

【0037】以上のように、本発明電池は、充放電サイクル試験によっても微粉化が生じず、優れたサイクル特

性を示すものである。

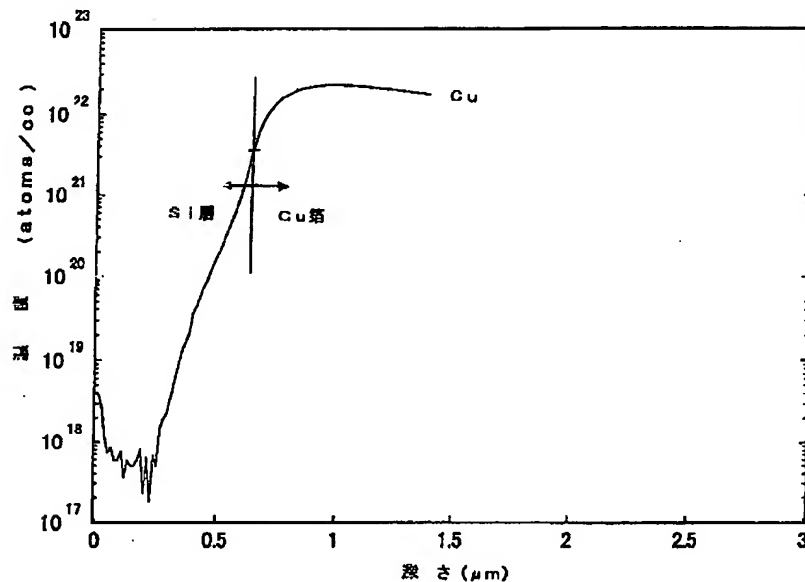
【0038】

【発明の効果】本発明によれば、活物質粒子の微粉化を抑制することができ、サイクル性能を飛躍的に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Cu箔の上に形成したSi膜を熱処理した後の、SIMS分析によるCu濃度分布を示す図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 雅秀
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 池田 博昭
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AL01 AL02 DJ08
DJ12 DJ16
5H050 AA07 BA17 CA01 CB02 DA03
FA12 FA17 HA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.